

金属 非金属転移をもたらす全対称型多極子の秩序と揺らぎの研究

著者	齊藤 耕太郎
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2677号
URL	http://hdl.handle.net/10097/56759

氏名・（本籍）	さいとう こうたろう 齊 藤 耕太郎
学位の種類	博士（理 学）
学位記番号	理博第2677号
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）物理学専攻
学位論文題目	金属－非金属転移をもたらす全対称型多極子の秩序と揺らぎの研究
論文審査委員	（主査） 教授 青 木 晴 善 教授 倉 本 義 夫 教授 落 合 明 准教授 大 山 研 司 准教授 岩 佐 和 晃

論文目次

第1章	本研究の背景と目的
1.1	f 電子系の物理一局在と遍歴
1.2	充填スクッテルダイト化合物—構造と物性
1.3	$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ に関するこれまでの研究の展開
1.4	本研究の目的
第2章	実験の詳細
2.1	フラックス法による試料合成
2.2	中性子非弾性散乱による結晶場励起の測定
2.3	MPMS による磁化率の測定
2.4	放射光 X 線を用いた測定
第3章	実験結果
3.1	$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の極低温での素励起
3.2	$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の磁場中での超格子反射
3.3	Rh/Ce 置換系の磁化率
3.4	Rh 置換系の低温での結晶場励起
3.5	Ce 置換系の低温での結晶場励起
第4章	解析と考察
4.1	縮退した基底状態の極低温での振る舞い
4.2	磁場下における多極子秩序相
4.3	多極子秩序相における元素置換の影響
第5章	結論

論文内容要旨

希土類及びアクチノイド元素を含む物質では、 f 電子の局在性及び伝導電子との混成による遍歴性の面が物性に重要な役割を担っている。局在性の強い f 電子系を磁気秩序に導く RKKY 相互作用と、 f 電子に遍歴性を与えると同時に磁性を消失させる近藤効果は、電子系の局在性と遍歴性の競合というテーマとして長い間研究されてきた。混成効果による物理は、相互作用の強さ、キャリア数、混成軌道の数という視点で整理でき、上述の競合は相互作用の強さを軸とした理解と言える。希土類充填スクッテルダイト化合物 RT_xX_{12} は、体心立方格子上的希土類イオン R^{3+} の周囲に 12 個のプニクトゲン X が位置するカゴ構造を有しており、 R^{3+} の $4f$ 電子とプニクトゲン X の 12 個の p 軌道との間に強い混成が期待できる系である。この強い混成効果から重い電子系超伝導や多極子秩序に関わる金属-非金属転移といった多彩な物性が報告されている。

本研究の対象である PrRuP_{12} は $T_M = 63 \text{ K}$ で反強的な全対称型多極子秩序を伴う電荷密度波を形成する、新しいタイプの金属-非金属転移を示す物質である。 $T > T_M$ の金属相等価であった Pr サイトは、 $T < T_M$ で結晶場レベルスキームの異なる非等価な二つの Pr サイトへと変化し、 $T < 40 \text{ K}$ では Γ_1 -重項と $\Gamma_4^{(2)}$ -三重項の基底状態が交替秩序する。この結晶場準位の特徴的な温度依存性は強い p - f 混成と反強的な十六極子秩序に基づくモデルによって再現される。この多極子秩序は、結晶構造の並進対称性が失われる一方で Pr サイトの局所対称性は保存される全対称型秩序である。しかし、半数の Pr サイトで三重縮退が残っていることから、まだ PrRuP_{12} の真の基底状態の同定には至っていないと言える。また、秩序の傍証である電気抵抗の増大において、極低温での発散が見られず大きな負の磁気抵抗も示すことから、多極子秩序の不安定性が指摘されている。極低温での不安定性に関わるエネルギー領域では、比熱の磁場依存性の解析に基づき結晶場三重項が再構成された $4f$ 電子-原子核超微細結合多重項が提案されているが、極低温での高分解能エネルギー spektrol 測定による検証が必要である。さらに、Ru サイトの Rh 置換及び Pr サイトの Ce 置換による $T < 15 \text{ K}$ での再金属化も報告されている。この元素置換による再金属化現象では、非等価な結晶場レベルスキームの交替配列により非金属秩序相になりえる一方で、元素置換により二つの Pr サイトの基底状態が等価になったため、低温で $\text{Pr}4f$ 電子状態が交替秩序を失うことによる金属相が復活すると考えられた。

八極子秩序は $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ 等における直接観測の報告もなされており徐々に解明が進んでいるが、十六極子秩序に関する報告は PrRuP_{12} についてのみであり、その実態は未知である。そこで本研究では、上述した PrRuP_{12} の多極子秩序非金属相における秩序の不安定性あるいは揺らぎについて微視的な研究を行った。具体的には、1) 極低温での中性子非弾性散乱による多重項分裂の観測及び真の基底状態の解明、2) 放射光 X 線を用いた磁場印加に伴う秩序の不安定性の検証、3) 元素置換による再金属化現象における $4f$ 電子秩序状態の再構成機構の解明、という三つの目的を設定し、中性子及び放射光 X 線のいわゆる量子ビームの相補利用による研究を行った。

PrRuP_{12} の真の基底状態を探るため、 $0.27 \text{ K} \leq T \leq 2.5 \text{ K}$ の範囲で中性子非弾性散乱実験を行った。 0.2 meV 以下に分散のない非干渉性の散乱強度が観測された。フィッティングによる解析を行った結果、二つの励起準位の存在が明らかになった。また、ピーク幅は本質的に分解能よりも大きく、デルタ関数状の準位ではないことが示唆される。

PrRuP_{12} の磁場中における多極子秩序の不安定性を調べるため、秩序に伴う構造変化による放射光 X 線散乱超格子反射の磁場依存性を測定した。 1.7 K における超格子反射強度は、電気抵抗の大きな変化があった 7 T まで変化は見られず、磁場をかけても格子歪みに変化はないことが分かった。さらに、超格子反射

の Pr L_3 端 5.964 keV 近傍における共鳴 X 線散乱のエネルギー依存性には、多極子秩序相の二つの Pr サイトの電子状態の差を反映したシグナルが観測され、格子歪みと同様に秩序変数に対応する電子状態にも磁場による変化は見られなかった。

元素置換による多極子秩序の不安定化及び低温での再金属化を探るため、Rh 及び Ce 置換系の 4f 電子状態を調べた。PrRu₄P₁₂ では低温で三重項基底状態に起因する磁化率の発散が見られたが、両置換系では発散は見られなかった。Rh 及び Ce 置換系の低温相では基底状態の交替配列は起こらず、全ての Pr サイトが一重項であると考えられる。中性子非弾性散乱実験では両置換系ともに、 $T < 50$ K で約 8 meV に PrRu₄P₁₂ の多極子秩序の特徴である温度依存性の強い励起ピークが観測され、元素置換系でも多極子秩序が実現していると考えられる。さらに、両置換系ともに約 10 K 以下では 8 meV の励起ピークが消えて 4 meV 及び 11 meV に新たな励起ピークが現れた。

PrRu₄P₁₂ の極低温での低エネルギー励起は、4f 電子の三重項基底状態の再構成に対応し、4f 電子 - 原子核結合モデルによる新しい多重項状態が観測されたと考えられる。しかし、二つの励起準位のエネルギーはモデルとは合致していない。励起ピークに分解能以上の本質的なエネルギー幅が観測されたことから、基底状態を理解するための新たな情報が得られた。

放射光 X 線散乱の結果、PrRu₄P₁₂ の多極子秩序は磁場によってほとんど変化することはないとわかった。つまり、低温における負の磁気抵抗は多極子の交替秩序の破壊に伴う現象ではないと言える。これはゼーマン分裂により三重項内の揺らぎが消失し電子散乱が抑制されるという提案と矛盾しない。

元素置換系の中性子非弾性スペクトルのうち 10 K 以下でのみ 4 meV と 11 meV にピークが明瞭に観測された Ce 15%置換試料の結果を解析し、低温の再金属化相の 4f 電子準位を求めたところ、 $T > T_M$ の金属相及び $10 \text{ K} < T < T_M$ の非金属相のレベルスキームとは異なることがわかった。本研究で合成した二つの元素置換系における再金属化相で中性子非弾性散乱により得られた 4f 電子レベルスキームは類似している。Rh 置換系では約 10 K 以下で超格子反射強度が急激に弱くなる超格子構造の緩和を観測しており、一見すると高温金属相が復活していると思われるが、Ce 置換系と同様に低温再金属化相の電子状態は高温金属相とは異なると考えられる。すなわち元素置換による PrRu₄P₁₂ の再金属化現象は、磁場による再金属化とは異なり、4f 電子状態のエネルギー準位構造の変化、すなわち交替秩序変数の変化によるものである。元素置換により出現した低温金属相は以下のように解釈できる。CeRu₄P₁₂ は Ce⁴⁺ 成分を持つという報告があり、Rh が Ru より 4d 電子をひとつ多くもつことから、Rh/Ce 置換系に共通した結晶場準位の再構成と再金属化は電子ドーピングの効果と考えられる。

以上、本研究により次の三点が明らかになった。1) PrRu₄P₁₂ の多極子秩序相における三重項基底状態は極低温で有限幅を持つ三つの多重項に分裂しており、4f 電子 - 原子核結合モデルを定性的に支持する。今後、量的な理解を深める必要がある。2) PrRu₄P₁₂ は磁場中でも異なる電子状態の交替配置を保ち、多極子秩序は磁場によって壊れることはなく、負の磁気抵抗は基底三重項内の揺らぎの抑制による。3) Rh/Ce 置換系は低温で多極子秩序相から新たな金属相へと転移する。以上により、PrRu₄P₁₂ の非金属秩序相は Pr4f 電子の全対称性による揺らぎやキャリアーの変化に対して秩序の不安定性が顕著であり、それにより多様かつ新しい低温電子相が出現するという特性が明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

希土類及びアクチノイド元素を含む物質において、近年、電子多極子自由度の普遍性と物性への役割が注目されている。希土類充填スクッテルダイト $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は 63 K で金属-非金属転移を示し、 Pr^{3+} イオンの $4f$ 電子がとる全対称型多極子の交替秩序が特徴である。非金属相は、 $4f$ 電子と伝導電子の強い混成をもたらす新しいタイプの電荷密度波状態であり、多極子が支配する物性の典型例である。しかし、非金属相でも縮退が残る $4f$ 電子軌道の基底状態、負の磁気抵抗にともなう金属化における多極子状態、元素置換系における最低温度での再金属化機構が未解明問題であった。

斉藤耕太郎提出の本論文は、これらの問題を踏まえ、全対称型多極子の揺らぎをもつ f 電子が示す新たな電子相を見出した。

まず自ら合成した元素置換系 $\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$ と $\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ の中性子非弾性散乱実験を行い、非金属相での $4f$ 電子の結晶場分裂準位が、10 K 以下の再金属化とともにさらに変化することを見出した。非置換系 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における三重項 - 単重項交替秩序が、置換系では不安定化し、ドーピングされたキャリアーと $4f$ 電子の混成が新しい低温金属相をもたらすと結論した。次に $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ に対する放射光 X 線散乱により磁場中でも強固な交替秩序を見出し、磁場による軌道揺らぎの抑制と電子散乱の減少を提唱するモデルは妥当とした。さらに、元素置換と磁場による再金属化で異なる電子相が現れることを結論した。また、高分解能中性子非弾性散乱実験から、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ での縮退三重項は 0.1 meV 程度分裂することを見出した。過去に提唱された $4f$ 電子と Pr 原子核スピンの超微細相互作用による準位再構成モデルと定性的には整合するが、予想よりも大きい分裂エネルギーやスペクトル有限幅の発見は、絶対零度での基底状態について重要な情報を与えている。

本研究によって、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ を対象として、多極子揺らぎをともなう $4f$ 電子が発現する新たな電子相が明らかになる成果が得られた。また、相補利用の重要性が指摘されている中性子や放射光 X 線双方の量子ビームを手段とする物性研究をまとめ上げたことも特筆できる。これらに基づき、斉藤耕太郎は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有すると判断する。したがって、斉藤耕太郎提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。